

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-200737

(P2000-200737A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

テマコード\*(参考)

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-296566

(22)出願日 平成11年10月19日(1999.10.19)

(31)優先権主張番号 特願平10-330214

(32)優先日 平成10年11月5日(1998.11.5)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(71)出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72)発明者 坊垣 智博

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

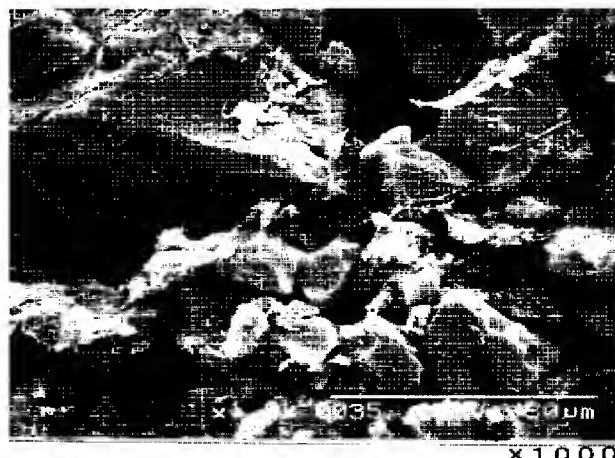
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用分極性電極および同電極の製造方法

(57)【要約】

【課題】 実質的に液体潤滑剤の除去の為の工程を必要とせず、かつ残存液体潤滑剤に起因する活性炭の細孔の少なくとも一部の有効利用が妨げられることのない電気二重層コンデンサ用分極性電極をより簡便に製造する方法の提供。

【解決手段】 炭素微粉とフッ素樹脂と所望により加えてもよい非プロトン性揮発性液体との混和物からなる混練物を、混練物とは実質的に接着性を示さないか、あるいは接着性の低いシート状の保持材に挟み込み、このものをローラーを通して一次成形体を得、かくして得た一次成形体を延圧することにより、電気二重層コンデンサ用分極性電極を製造することにより達成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1～20重量部、フッ素樹脂1～15重量部とを混和して得られた混和物にせん断力を加えながら混練した混練物をシート状の保持材に挟み込み、このものをローラーを通して一次成形体を得、かくして得た一次成形体を所定の厚さまで延圧することを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項2】 該混練物が活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1～20重量部、フッ素樹脂1～15重量部とを混和して得られた混和物と非プロトン性の揮発性液体とを混和して、せん断力を加えながら混練したものであることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 微細繊維化されたフッ素樹脂により捕捉、固定された炭素微粉末よりなる構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の方法により製造された電気二重層コンデンサ用分極性電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層コンデンサ用分極性電極および同電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、電気二重層コンデンサ、換言すればキャパシタはそのシート状の形状から各種の分野において、その用途開発が活発に行われている。特に、環境問題および資源問題から自動車による化石燃料の使用量の大幅な削減が求められており、かかる削減の方策の一つとして、化石燃料と電気との併用により化石燃料の使用量を低減できるいわゆるハイブリッドカーが注目を浴びている。この分野においては、高出力密度型の電気二重層コンデンサのより一層の高出力密度化が求められている。一方、パソコンや各種電子機器のいわゆるバックアップ電源としての使用も増大している。この分野においては、高エネルギー密度型の電気二重層コンデンサが使用されているが、より一層の高エネルギー密度化が求められている。

【0003】 電気二重層コンデンサの小型化、特に、コンデンサセルの薄膜化の方法としては、特公平7-44127号公報記載の方法が知られている。また、体積をできるだけ小さくすると共に、機械的強度の高い電気二重層コンデンサ用の分極性電極を製造する方法として特公平7-105316号公報記載の方法が知られている。前者の場合には、炭素微粉末、フッ素樹脂および液状潤滑剤の混練物をシート状に予備成形した後に、液状潤滑剤を全量あるいは所定量迄除去して、このものを加熱延圧して薄膜状の電気二重層コンデンサ用の分極性電極を製造するという方法である。後者の場合においては、炭素微粉末、フッ素樹脂および液状潤滑剤の混和物をシート状に成形した後に、液状潤滑剤を除去し、この

ものを延伸処理して薄膜状の電気二重層コンデンサ用の分極性電極を製造するという方法である。

【0004】 しかしながら、これらの方法においては、かなりの量の液体潤滑剤を除去することが必要となるために、工程が複雑化することからあまり工業的に適した方法とはいえない。また、液体潤滑剤の除去が不完全だと、活性炭の細孔に残存したりして、その為に活性炭の細孔の内の少なくとも一部分が有効に利用できなくなるという事態が発生し、電気二重層コンデンサ用の分極性電極の性能が低下するという欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、実質的に液体潤滑剤の除去の為に工程を必要とせず、かつ従来の技術では完全な液体潤滑剤の除去が困難なために不可避免的に残存してしまう液体潤滑剤によって活性炭の細孔の一部の有効利用が妨げられることがあったが、このようなことのない電気二重層コンデンサ用分極性電極をより簡便な方法で製造する方法を提供しようとするものである。

## 20 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決する為に種々検討した結果、活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1～20重量部、フッ素樹脂1～15重量部とを混和して得られた混和物にせん断力を加えながら混練した混練物をシート状の保持材に挟み込み、このものをローラーを通して一次成形体を得、かくして得た一次成形体を所定の厚さまで延圧して、所望の厚さと密度を有する電気二重層コンデンサ用分極性電極を製造することにより上記の課題を解決できることを見出して、本発明を完成させたものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極は、図1に示した様に、微細化されたポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEということもある）等のフッ素樹脂繊維により活性炭とカーボンブラックよりなる炭素微粉が捕捉された構造を有するシート状成形物である。

【0008】 本発明においては、活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1～20重量部、フッ素樹脂1～15重量部とを混和して得られた混和物にせん断力を加えながら混練した混練物を、混練物とは実質的に接着性を示さないかあるいは接着性の低いもの、例えば、アルミニウム等のシート状の保持材に挟み込み、このものをローラーを通して一次成形体を得、かくして得た一次成形体を所定の厚さまで延圧することにより所望の厚さと密度を有する電気二重層コンデンサ用分極性電極を製造する。

【0009】 上記の組成からなる混練物は、粘着性を示さず、嵩密度が小さく、見掛け体積が $2\text{ cm}^3$ 以下の小片群からなり、この混練物をローラーを通して一次成

形体に成形する場合、ローラーで延圧された混練物間の結着が生じにくく、まとまりのある一次成形体として連続かつ安定的に得ることは困難である。そこで、本発明では、この混練物の小片を2枚のシート状の保持材の間にまんべんなく配置し延圧することにより、個々の混練物小片同士の延圧による重複と同延圧により形成された微細繊維化したフッ素樹脂、例えば、PTFE等による結着によってまとまりのある、密度が $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、引張強度 $30 \text{ kPa}$ 以上の一次成形体を容易に得ることができる。本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法は、特公平7-10316号公報に開示されている方法の様に、液体潤滑剤を添加し、粘ちょう混和物を製造する必要がないので、爾後の工程において液体潤滑剤を除去する工程を実質的に必要とせず、また、同工程により除去できなかった残存液体潤滑剤による分極性電極への影響をも防止できる。

【0010】 非プロトン性揮発性液体は、上記材料の混練時の湿潤剤として、活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1~20重量部とからなる炭素微粉およびバインダーとして使用されるフッ素樹脂の飛散防止に好適に使用される。従って、非プロトン性揮発性液体は上記の炭素微粉やバインダーとの濡れ性がよく、しかも混練時において蒸散でき、仮に一部が残存したとしても分極性電極の電気的性能を損なうことのない揮発性の非プロトン溶媒、例えばアセトニトリル等が好ましい。非プロトン性揮発性液体の使用量は、炭素微粉100重量部に対して100重量部以下、好ましくは、50重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下が好ましい。

【0011】 炭素微粉としては、活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1~20重量部とからなる混合物が好適に使用される。活性炭は電解液中に存在するアニオン、カチオンを吸着して電気二重層を形成し、蓄電のために作用し、また、カーボンブラックは、活性炭同士および活性炭と集電体との電気伝導性を向上させる。従って、活性炭の混合割合は分極性電極における単位面積当たりのエネルギー密度向上に於いて重要な役割を果たし、カーボンブラックの混合割合は内部抵抗に影響し、出力密度向上に寄与する。本発明に於いて使用する炭素微粉は、活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1~20重量部を含む。20重量部を超えてもコンデンサの抵抗はほとんど低減せず、逆に単位体積中に占める活性炭の混合割合が減少するためにエネルギー密度が低下するので好ましくない。カーボンブラックの混合割合は、分極性電極の使用目的に応じて調整すべきである。例えば、電力貯蔵用の様な高エネルギー密度用としては、カーボンブラックの混合割合は、活性炭100重量部に対して、1~10重量部、電気自動車用の様な高出力密度用としては、活性炭100重量部に対して、8~20重量部程度が好ましい。

【0012】 バインダーであるフッ素樹脂としては、

例えば、特公平7-44127号公報に記載のものが好適に使用できる。即ち、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフロアルキレンビニルエーテル共重合体などが挙げられる。特に、ポリテトラフルオロエチレンが化学的に安定なことから好適に使用される。フッ素樹脂の混合割合は、活性炭100重量部に対して1~15重量部、より好ましくは3~10重量部である。1重量部未満ではまとまりがあり、引張強度が $50 \text{ kPa}$ 以上の一次成形体を得ることができず、安定した延圧を行うことが困難である。また、15重量部を超えて使用すると内部抵抗が増大する上に、相対的に炭素微粉が単位面積よくに占める割合が低下することとなるので好ましくない。

【0013】 本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法は、以下の工程からなる。先ず、所定量の活性炭100重量部に対して、カーボンブラック1~20重量部を添加して調製した炭素微粉とバインダーとを、バインダー、即ち、フッ素樹脂の転移温度、例えば、PTFEの場合は $20^\circ\text{C}$ 以下で充分に混和する。混和した後、さらに $40^\circ\text{C}$ 以上 $120^\circ\text{C}$ 以下に加熱しつつ、せん断力を加えながら混練し、充分に混合する。なお、この混練の際の温度は、バインダーであるフッ素樹脂が充分な流動性を示す温度であればよく、いたずらに高温にする必要はない。高くても、 $120^\circ\text{C}$ 程度で充分である。加えるせん断力も各材料が充分に均一に混合されうるものであれば充分である。なお、この際に、材料の飛散防止のために液体湿潤剤を加えてもよい。混練操作により、バインダーであるフッ素樹脂が微細繊維状となり、互いに結着し、嵩密度の小さい、見掛け体積が $0.01 \text{ cm}^3 \sim 2 \text{ cm}^3$ 程度の小片が得られる。

【0014】 この混練物を実質的に接着性を示さないか、あるいは接着性の低いシート状の保持材、例えば、厚さが約 $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ のアルミシートに挟み込み、このものをローラーを通して一次成形体を得る。一次成形体を得るに際しては、必要に応じて、ローラー掛けを保持材に挟み込んだまま向きを変えて、成形体の厚さが $2.0 \text{ mm}$ 程度となるまで数回繰り返す。この操作により、さらに、微細繊維状となったフッ素樹脂が延伸され、より強度が増し、より強固に炭素微粉が固定されることとなる。かくして得られた一次成形体をシート状保持体なしで延圧ローラー等の延圧手段を通して所望の厚さ、例えば、約 $0.5 \text{ mm}$ となるまで延圧することにより、目的とする電気二重層コンデンサ用分極性電極用のシートを得る。最後に、このシートを所望の大きさに裁断することにより、目的とする電気二重層コンデンサ用分極性電極を得ることができる。

【0015】 かくして、本発明のもう一つの側面に関する微細繊維化されたフッ素樹脂により捕捉、固定され

た炭素微粉末よりなる構造を有し、密度が $0.5 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ 、引張強度 $50 \text{ kPa}$ 以上の電気二重層コンデンサ用分極性電極が得られる。

【0016】

【実施例】 次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお、以下に示す方法より電気二重層コンデンサ用分極性電極の性能を評価した。電気二重層コンデンサ用分極性電極を用いて図2に示すような電気二重層コンデンサセルを作製する。即ち、 $0.5 \text{ mm}$ の厚さに調整した成形物を円盤状に打ち抜き作製した直径 $19 \text{ mm}$ 分極性電極1と2とを、セルロース製のセパレータ3を介して、アルミニウム製の集電極4と5で挟み込み、PTEF製の外容器6に挿入し、さらにその開口部を真鍮製キャップ7と8でかしめ封口して作製する。なお、この真鍮製キャップ7と8には、ステンレス製の集電端子9と10が配されている。かしめ封口に際し、分極性電極1と2、セパレータ3には1モル/リッターのホウフッ化テトラエチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液を充分含浸させる。この様にして作製した電気二重層コンデンサセルを $10 \text{ mA}$ の定電流で端子間電圧が $3.0 \text{ V}$ に達するまで充電後、端子間電圧を $3.0 \text{ V}$ で約 $20$ 分間定電圧充電を行い、その後 $5 \text{ mA}$ で定電放電し、放電時の端子間電圧が $0 \text{ V}$ に至るまでの電気量を測定し、容量を算出する。

【0017】（実施例1）  $10.0 \text{ g}$ の活性炭と $1.2 \text{ g}$ のカーボンブラックとからなる炭素微粉に $0.5 \text{ g}$ のポリテトラフルオロエチレンを $19^\circ\text{C}$ で約1時間かけて混和した後、 $40^\circ\text{C}$ 以上に加熱しつつ、せん断力を加えながら乳鉢中で約 $20$ 分程度混練し、得られた混練物を厚さが約 $30 \mu\text{m}$ のアルミシート上にできるだけ均一に広げ、さらに、同じ厚さのアルミシートで覆って挟み込み、ローラーを通すことにより厚さ約 $2 \text{ mm}$ の一次成形体を得た。ついで、かくして得られた一次成形体をローラー等で5回延圧することにより、厚さ約 $0.5 \text{ mm}$ のシートを得た。かくして得られたものを所望の大きさに裁断することにより、目的とする電気二重層コンデンサ用分極性電極を得た。このものの断面の電子顕微鏡写真は、図1に示す。なお、この電極の容量を上記方法により測定したところ、正負両電極の合計の電極単位体積当たり $15.3 \text{ F/cm}^3$ で、所望とする水準の範囲内

にあった。

【0018】（実施例2） 乳鉢中での混練時に、湿潤剤としてアセトニトリルを $0.8 \text{ g}$ 添加したこと以外は、実施例1と同様にして製造して電気二重層コンデンサ用分極性電極を得た。この電極の容量を上記方法により測定したところ、正負両電極の合計の電極単位体積当たり $15.1 \text{ F/cm}^3$ で、所望とする水準の範囲内にあった。

【0019】（比較例1）  $10.0 \text{ g}$ の活性炭と $1.2 \text{ g}$ のカーボンブラックとからなる炭素微粉と $0.5 \text{ g}$ のポリテトラフルオロエチレンとに液体湿潤剤として水を $8.0 \text{ g}$ 添加して、混和して粘ちょう混和物を得た後、ロール延圧により約 $0.5 \text{ mm}$ の厚さのシートを製造した。このシートを $150^\circ\text{C}$ に温度調整した乾燥器内に入れ、水を気化させて除去させて、電気二重層コンデンサ用分極性電極を得た。得られた電気二重層コンデンサ用分極性電極の容量を上記方法により測定したところ、正負両電極の合計の電極単位体積よく $12.1 \text{ F/cm}^3$ であり、所望とする水準よりも明らかに低かった。

【0020】

【発明の効果】 本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法によれば、従来除去が困難であった液体湿潤剤を使用することなく、高性能電気二重層コンデンサ用分極性電極を製造することができる。即ち、本発明に係る製造方法によれば、より高性能の電気二重層コンデンサ用分極性電極をより簡素化された方法で、製造することができる。

【図面の簡単な説明】

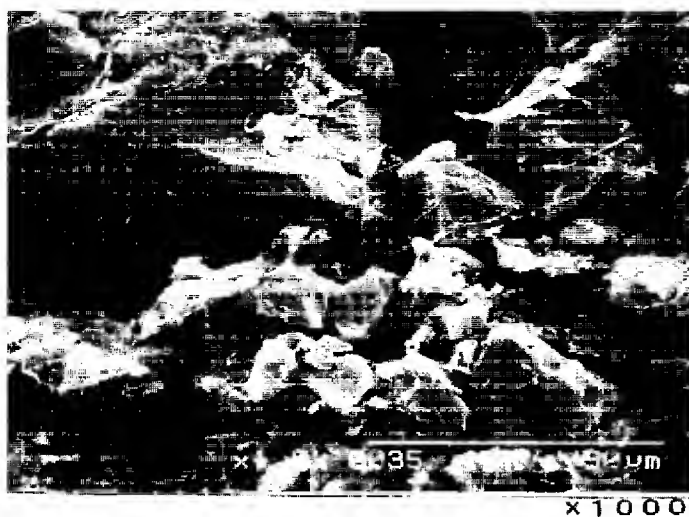
【図1】 本発明の電気二重層コンデンサ用分極性電極における炭素粒子とバインダーとのからみあい状態を表す電子顕微鏡写真である。

【図2】 本発明の電気二重層コンデンサ用分極性電極の容量の測定に使用した電気二重層コンデンサセルの断面の模式図である。

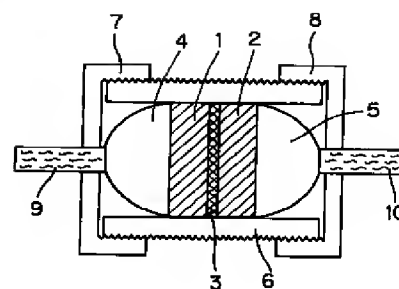
【符号の説明】

1…電気二重層コンデンサ用分極性電極、2…電気二重層コンデンサ用分極性電極、3…セパレータ、4…集電極、5…集電極、6…外容器、7…キャップ、8…キャップ、9…集電端子、10…集電端子。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中川 敏彦  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内  
(72)発明者 中村 永植  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 竹内 誠  
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本  
電子株式会社内  
(72)発明者 小池 克巳  
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本  
電子株式会社内  
(72)発明者 最上 明矩  
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本  
電子株式会社内

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the polarizable electrode for electric double layer capacitors, and the electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art]the present and an electric double layer capacitor -- if it puts in another way, in the field of various kinds [ capacitor / shape / the / sheet shaped ], the application development is performed actively. In particular, drastic reduction of the amount of the fossil fuel used by a car is called for from the environmental problem and the resources problem, and what is called a hybrid car that can reduce the amount of the fossil fuel used according to concomitant use with a fossil fuel and the electrical and electric equipment is capturing the spotlight as one of the policies of this reduction. In this field, much more high-power-density-ization of the high-power-density type electric double layer capacitor is called for. On the other hand, the use as what is called a backup power supply of a personal computer or various electronic equipment is also increasing. In this field, although the high-energy-density type electric double layer capacitor is used, much more high-energy-density-ization is called for.

[0003]The method given in JP,7-44127,B is known as the method of the miniaturization of an electric double layer capacitor, especially thin-film-izing of capacitor cells. Volume is made as small as possible and the method given in JP,7-105316,B is known as a method of manufacturing the polarizable electrode for electric double layer capacitors with a high mechanical strength. After preforming the kneaded material of a fluoro-resin and a fluid lubrication agent in the end of carbon powder at a sheet shaped in the case of the former, it is the method of removing a fluid lubrication agent to the whole quantity or the specified quantity, carrying out \*\*\*\*\* pressure of this thing, and manufacturing the filmy polarizable electrode for electric double layer capacitors. After fabricating the admixture of a fluoro-resin and a fluid lubrication agent in the end of carbon powder at a sheet shaped in the case of the latter, it is the method of removing a fluid lubrication agent, carrying out stretching treatment of this thing, and manufacturing the filmy polarizable electrode for electric double layer capacitors.

[0004]However, in these methods, since it is necessary to remove most quantity of liquid lubricant, it cannot be said as the method for which it was not much industrially suitable from a process being complicated. When removal of liquid lubricant is imperfect, it remains in the fine pores of activated carbon, the situation of it becoming impossible for at least the part of the fine pores of activated carbon to use effectively for the

reason occurs, and there is a fault that the performance of the polarizable electrode for electric double layer capacitors falls.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention did not need the process for removal of liquid lubricant substantially, and in the Prior art, since removal of a perfect fluid wetting agent was difficult, effective use of some fine pores of activated carbon might be barred with the liquid lubricant which remains unescapable, but. It is going to provide the method of manufacturing the polarizable electrode for electric double layer capacitors without such a thing by a simpler method.

[0006]

[Means for Solving the Problem]This invention persons receive activated carbon 100 weight section, as a result of examining many things, in order to solve above-mentioned SUBJECT, Kneaded material kneaded while applying shearing force to admixture produced by mixing one to carbon black 20 weight section and one to fluoro-resin 15 weight section is put between a sheet shaped holding material, A primary Plastic solid which acquired a primary Plastic solid through a roller and obtained this thing in this way is \*\*\*\*(ed) to predetermined thickness, it finds out that above-mentioned SUBJECT is solvable by manufacturing a polarizable electrode for electric double layer capacitors which has thickness and density of a request, and this invention is completed.

[0007]

[Embodiment of the Invention]The polarizable electrode for electric double layer capacitors concerning this invention is a sheet-shaped molded product which has the structure where the carbon powder which consists of activated carbon and carbon black by fluoro-resin textiles, such as polytetrafluoroethylene (it may be called PTFE below) by which minuteness making was carried out, was caught, as shown in drawing 1.

[0008]In this invention, to activated carbon 100 weight section, one to carbon black 20 weight section, The kneaded material kneaded while applying shearing force to the admixture produced by mixing one to fluoro-resin 15 weight section, Whether an adhesive property is shown substantially [ kneaded material ] Or an adhesive low thing, For example, it puts between sheet shaped holding materials, such as aluminum, and the polarizable electrode for electric double layer capacitors which has the thickness and density of a request is manufactured by \*\*\*\*(ing) the primary Plastic solid which acquired the primary Plastic solid through the roller and obtained this thing in this way to predetermined thickness.

[0009]The kneaded material which consists of the above-mentioned presentation does not show adhesiveness, but its bulk density is low, and appearance volume consists of a wafer group below  $2\text{ cm}^3$ , When fabricating this kneaded material to a primary Plastic solid through a roller, it is difficult continuation and to obtain stably as a primary Plastic solid which is hard to produce binding between the kneaded material \*\*\*\*(ed) with the roller, and has a settlement. Then, by arranging the wafer of this kneaded material uniformly and \*\*\*\*(ing) it between the sheet shaped holding materials of two sheets, in this invention, Density with a settlement can acquire easily  $0.4\text{-}0.7\text{g/cm}^3$  and the primary Plastic solid of 30 or more kPa of tensile strength by binding by the microfilament-ized fluoro-resin which was formed of the duplication and the \*\* pressure by \*\*\*\* of each kneaded material wafers, for example, PTFE etc. The manufacturing method of the polarizable electrode for electric double layer capacitors concerning this invention, Since it is not necessary to add liquid lubricant and to manufacture \*\*\*\*\* admixture like the method currently indicated by JP,7-

10316,B, The influence on the polarizable electrode by the residual liquid lubricant which did not need the process of removing liquid lubricant in a process since then for the real target, and was not able to be removed by the process can also be prevented.

[0010]Aprotic volatile fluid is used to activated carbon 100 weight section as a wetting agent at the time of kneading of the above-mentioned material suitably for the preventing scattering of the fluoro-resin used as the carbon powder which consists of one to carbon black 20 weight section, and a binder. Therefore, aprotic volatile fluid has good wettability with the above-mentioned carbon powder or a binder, and even if it can moreover transpire at the time of kneading and a part remains, the volatile nonprotic solvent which does not spoil the electrical performance of a polarizable electrode, for example, acetonitrile etc., will be preferred [ volatile fluid ]. 20 or less weight sections are still more preferably preferred [ the amount of the aprotic volatile fluid used ] 50 or less weight sections preferably 100 or less weight sections to carbon powder 100 weight section.

[0011]As carbon powder, the mixture which consists of one to carbon black 20 weight section is suitably used to activated carbon 100 weight section. Activated carbon adsorbs the anion and cation which exist in an electrolysis solution, forms an electric double layer, and acts for accumulation of electricity, and carbon black raises the electrical conductivity of activated carbon and activated carbon, and a charge collector. Therefore, in the improvement in an energy density of per [ in a polarizable electrode ] unit area, the mixing ratio of activated carbon plays an important role, and the mixing ratio of carbon black influences internal resistance, and contributes to the improvement in power density. The carbon powder used in this invention contains one to carbon black 20 weight section to activated carbon 100 weight section. Even if it exceeds 20 weight sections, since the mixing ratio of the activated carbon which is hardly reduced but is conversely occupied in unit volume decreases and an energy density falls, resistance of a capacitor is not preferred. The mixing ratio of carbon black should be adjusted according to the purpose of using a polarizable electrode. For example, as an object [ like / for stationary energy storage ] for high energy density, about 8-20 weight sections are preferred [ the mixing ratio of carbon black ] to activated carbon 100 weight section as an object [ like / to activated carbon 100 weight section / one to 10 weight section, and for electromobiles ] for high power density.

[0012]As a fluoro-resin which is a binder, the thing of a statement can use it for JP,7-44127,B conveniently, for example. That is, polytetrafluoroethylene, an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, an ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer, a vinylidene fluoride copolymer, a tetrafluoroethylene perphloro alkylene vinyl ether copolymer, etc. are mentioned. In particular, polytetrafluoroethylene is suitably used from a chemically stable thing. The mixing ratio of a fluoro-resin is three to 10 weight section more preferably one to 15 weight section to activated carbon 100 weight section. In less than one weight section, it is difficult to perform stabilized \*\*\*\* where has a settlement and tensile strength could not acquire the primary Plastic solid of 50 or more kPa. since the rate of internal resistance increasing, and carbon powder boiling with a sufficient unit area, and occupying relatively and also will fall when it is used exceeding 15 weight sections, it is not desirable.

[0013]The manufacturing method of the polarizable electrode for electric double layer capacitors concerning this invention consists of the following processes. First, a binder, i.e., the transition temperature of a fluoro-resin, for example, the case of PTFE, fully mixes the carbon powder and the binder which added and prepared one to carbon black 20 weight section below 20 \*\* to activated carbon 100 weight section of the



specified quantity. Heating at not less than 40 more \*\* 120 \*\* or less, after mixing, it kneads applying shearing force and fully mixes. The fluoro-resin which is a binder should just be the temperature which shows sufficient mobility, and does not have to make an elevated temperature temperature in the case of this kneading in vain. Even if high, about 120 \*\* is enough. It is enough, if each material is mixed uniformly enough and it deals also in the shearing force to apply. A fluid wetting agent may be added for the preventing scattering of material in this case. By kneading operation, the fluoro-resin which is a binder becomes microfilament-like, and binds mutually, and the wafer whose appearance volume with low bulk density is a  $0.01\text{cm}^3 - 2\text{cm}^3$  grade is obtained.

[0014]An adhesive property is not shown substantially, or this kneaded material is put between a sheet shaped adhesive low holding material, for example, the aluminium sheet whose thickness is about 20 micrometers - 50 micrometers, and a primary Plastic solid is acquired for this thing through a roller. It faces acquiring a primary Plastic solid, direction is changed if needed, putting roller credit between a holding material, and it repeats several times until the thickness of a Plastic solid is set to about 2.0 mm. the fluoro-resin which became microfilament-like is further extended by this operation -- more -- the increase of intensity -- carbon powder is fixed more firmly -- things -- \*\* The sheet for the polarizable electrodes for electric double layer capacitors made into the purpose is obtained by \*\*\*\*(ing) the primary Plastic solid acquired in this way until a sheet-shaped supporter becomes nothing desired thickness, for example, about 0.5 mm, through \*\*\*\* means, such as a \*\*\*\* roller. The polarizable electrode for electric double layer capacitors made into the purpose can be obtained by cutting out this sheet in a desired size at the last.

[0015]It has the structure which consists of the end of carbon powder it was caught and fixed with the microfilament-ized fluoro-resin about another side of this invention in this way, and  $0.5\text{-}0.8\text{g/cm}^3$  and the polarizable electrode for electric double layer capacitors of 50 or more kPa of tensile strength are obtained for density.

[0016]

[Example]Next, although this invention is explained in more detail using an example, this invention is not restricted to these examples. The performance of the polarizable electrode for electric double layer capacitors was evaluated from the method shown below. Electric double layer capacitor cells as shown in drawing 2 using the polarizable electrode for electric double layer capacitors are produced. The 19-mm polarizable electrodes 1 and 2 in diameter which pierced the molded product adjusted to a thickness of 0.5 mm disc-like, and produced it namely, via the separator 3 made from cellulose, It puts with the collectors 4 and 5 made from aluminum, and inserts in the outer container 6 made from PTEF, and further, with the caps 7 and 8 made from brass, caulking obturation is carried out and the opening is produced. The collecting terminals 9 and 10 made from stainless steel are arranged on these caps 7 and 8 made from brass. On the occasion of caulking obturation, the polarizable electrodes 1 and 2 and the separator 3 are enough impregnated with the propylene carbonate solution of the 1 mol/l. Howe tetraethylammonium fluoridation. Thus, after charge, constant potential charge is performed for about 20 minutes by 3.0V, voltage between terminals is constant-\*\*\*\*\* (ed) at 5 mA after that until the voltage between terminals amounts the produced electric double layer capacitor cells to 3.0V in 10-mA constant current, quantity of electricity until the voltage between terminals at the time of discharge results in 0V is measured, and capacity is computed.

[0017](Example 1), heating at not less than 40 \*\*, after mixing 0.5 g of polytetrafluoroethylene with the

carbon powder which consists of activated carbon of 10.0 g, and 1.2 g of carbon black over about 1 hour at 19 \*\*. Applying shearing force, it kneaded about 20 minute in the mortar, and on the aluminium sheet about 30 micrometers thick, the obtained kneaded material was opened as uniformly as possible, and was covered and put with the aluminium sheet of the still more nearly same thickness, and the primary Plastic solid about 2 mm thick was acquired by letting a roller pass. Subsequently, the sheet about 0.5 mm thick was obtained by \*\*\*\*(ing) with a roller etc. the primary Plastic solid acquired in this way 5 times. By judging in a desired size what was obtained in this way, the polarizable electrode for electric double layer capacitors made into the purpose was obtained. The electron microscope photograph of the section of this thing is shown in drawing 1. When the capacity of this electrode was measured with the described method, it suited within the limits of the level considered as a request by  $15.3 \text{ F/cm}^3$  per electrode unit volume of the sum total of positive/negative two electrodes.

[0018](Example 2) At the time of kneading in a mortar, except having added 0.8g of acetonitrile as a wetting agent, it manufactured like Example 1 and the polarizable electrode for electric double layer capacitors was obtained. When the capacity of this electrode was measured with the described method, it suited within the limits of the level considered as a request by  $15.1 \text{ F/cm}^3$  per electrode unit volume of the sum total of positive/negative two electrodes.

[0019](Comparative example 1) After 8.0g's having added to the carbon powder and 0.5 g of polytetrafluoroethylene which consist of activated carbon of 10.0 g, and 1.2 g of carbon black, mixing water with them as a fluid wetting agent and obtaining \*\*\*\*\* admixture, the sheet about 0.5 mm thick was manufactured with roll Nobu pressure. Put in this sheet in the oven which carried out the temperature control to 150 \*\*, and made water evaporate, it was made to remove, and the polarizable electrode for electric double layer capacitors was obtained. When the capacity of the obtained polarizable electrode for electric double layer capacitors was measured with the described method, it was  $12.1 \text{ F/cm}^3$  with the sufficient electrode unit volume of the sum total of positive/negative two electrodes, and was clearly lower than the level considered as a request.

[0020]

[Effect of the Invention]According to the manufacturing method of the polarizable electrode for electric double layer capacitors concerning this invention, the polarizable electrode for highly efficient electric double layer capacitors can be manufactured, without removal using the difficult fluid wetting agent conventionally. That is, according to the manufacturing method concerning this invention, the more highly efficient polarizable electrode for electric double layer capacitors can be manufactured by the method simplified more.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-200737**

(43)Date of publication of application : **18.07.2000**

---

(51)Int.Cl.

**H01G 9/058**

---

(21)Application number : **11-296566**

(71)Applicant : **NGK INSULATORS LTD  
JEOL LTD**

(22)Date of filing : **19.10.1999**

(72)Inventor : **BOUGAKI TOMOHIRO  
NAKAGAWA TOSHIHIKO  
NAKAMURA NAGATANE  
TAKEUCHI MAKOTO  
KOIKE KATSUMI  
MOGAMI AKINORI**

---

(30)Priority

Priority number : **10330214**    Priority date : **05.11.1998**    Priority country : **JP**

---

**(54) POLARIZABLE ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND  
MANUFACTURE THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate a process for removing liquid lubricant by kneading activated charcoal by means of adding shear force to a mixed object where the carbon black of a specified rate and the fluoro-resin of the specified rate are mixed, inserting it into a sheet-like holding member, and rolling a primary molding obtained through a roller.

**SOLUTION:** Activated charcoal 100 weight part is kneaded by adding shear force to a mixed object where carbon black 1-20 weight part and fluoro-resin 1-15 weight part are mixed. The mixed object is inserted into a sheet-like holding member which does not substantially show adhesion property with the mixed object or whose adhesion property is low. Then, the mixed object is made to pass through a roller and a primary molding is obtained. The primary molding is rolled to prescribed thickness and a polarizable electrode for electric double layer capacitor, which has desired thickness and density is obtained. Since it is not necessary to add liquid lubricant and to manufacture consistent mixed object with such constitution, a process for removing liquid lubricant is not required.